

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-041174

(43)Date of publication of application : 13.02.1998

(51)Int.Cl. H01F 41/02
C22C 38/00
H01F 1/08

(21)Application number : 08-209110

(71)Applicant : SUMITOMO SPECIAL METALS
CO LTD

(22)Date of filing : 19.07.1996

(72)Inventor : KANEKO YUJI
SASAGAWA YASUhide

(54) PRODUCTION OF R-FE-B BASED MAGNET HAVING LOW CONTENT OF O₂

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing an R-Fe-B based magnet containing O₂ by 4000ppm or less and having excellent magnetic characteristics stably by protecting the material powder against oxidation and handling the material powder stably in the atmosphere.

SOLUTION: Fine powder for R-Fe-B based magnet is immersed into liquid N₂ or liquid Ar so that the surface of the fine powder is coated with the liquid N₂ or liquid Ar. The fine powder is then collected and contained immediately in a container filled with N₂ gas or Ar gas containing specified concentration of o. where the fine powder is kept at normal temperature. The-liquid N₂ or liquid Ar is evaporated from the surface of the fine powder and N₂ gas or Ar gas is adsorbed to the surface thus producing stabilized fine powder. The fine powder is molded in a magnetic field or not in a magnetic field and subjected to sintering and aging thus producing a stabilized R-Fe-B based magnet containing O₂ by 4000ppm or less and excellent in magnetic characteristics.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-41174

(43)公開日 平成10年(1998)2月13日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 41/02			H 0 1 F 41/02	G
C 2 2 C 38/00	3 0 3		C 2 2 C 38/00	3 0 3 D
H 0 1 F 1/08			H 0 1 F 1/08	B

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平8-209110	(71)出願人	000183417 住友特殊金属株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号
(22)出願日	平成8年(1996)7月19日	(72)発明者	金子 裕治 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住 友特殊金属株式会社山崎製作所内
		(72)発明者	笹川 泰英 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住 友特殊金属株式会社山崎製作所内
		(74)代理人	弁理士 押田 良久

(54)【発明の名称】 低O₂含有R-F e-B系磁石の製造方法

(57)【要約】

【課題】 R-F e-B系磁石用原料粉末の酸化防止が可能で大気中で安定して取扱うことができ、含有O₂が4000ppm以下の磁石特性のすぐれたR-F e-B系磁石を安定的に製造することが可能なR-F e-B系磁石の製造方法の提供。

【解決手段】 R-F e-B系磁石用の微粉末を、液体N₂または液体A r中に浸漬して、前記微粉末表面に液体N₂または液体A rを被覆、回収した後、直ちに特定のO₂濃度のN₂ガスまたはA rガスを充満した容器内に収容して、前記微粉末を常温にすることにより、前記微粉末表面に被覆した液体N₂または液体A rは気化され、表面にN₂ガスまたはA rガスが吸着して安定化した微粉末が得られ、前記微粉末を磁場中あるいは磁場なしで成形後、焼結、時効処理することにより、O₂含有量が4000ppm以下の磁気特性がすぐれ且つ安定したR-F e-B系磁石が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 R-F e-B系磁石用原料粉末を微粉碎後、直ちに液体窒素または液体アルゴン中に浸漬し、回収後に前記粉末を室温にした後、成形、焼結、時効処理することを特徴とする低O₂含有R-F e-B系磁石の製造方法。

【請求項2】 R-F e-B系磁石用原料粉末を微粉碎後、直ちに液体窒素または液体アルゴン中に浸漬し、回収後にO₂濃度1%以下のN₂ガスまたはA r ガス充填の容器中で前記微粉末を室温にした後、成形、焼結、時効処理することを特徴とする低O₂含有R-F e-B系磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、O₂含有の少ないR-F e-B系磁石の製造方法に係り、特に含有O₂が4000ppm以下のR-F e-B系磁石を製造するため、R-F e-B系磁石用原料粉末を微粉碎後、直ちに液体窒素(N₂)または液体アルゴン(A r)中に浸漬して、回収後に特定のO₂濃度のN₂ガスまたはA r ガス充填の容器内で前記微粉末を常温まで戻して、前記微粉末表面の液体窒素または液体アルゴンを気化して、微粉末表面にN₂ガスまたはA r ガスを吸着させて安定化した微粉末を得、この微粉末を成形、焼結、時効処理して、すぐれた磁気特性の磁石を安定的に得る低O₂含有R-F e-B系磁石の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般にR-F e-B系磁石用原料粉末は、鑄造後に粉碎を繰り返す鑄塊粉碎法、Ca還元による粉体を得るCa還元拡散法、あるいは合金溶湯を急冷ロールにて急冷して微細結晶を有する薄帯を得るストリップキャスティング法などによりR-F e-B系合金を得て、これを粉砕することで原料粉末を得ていた。

【0003】前記種々の方法にて得られたR-F e-B系磁石用原料粉末は、化学的に非常に活性で、大気中において急激に酸化して、磁気特性の劣化、バラツキを招来したり、また急激な酸化により発熱するだけでなく、発火して安全性の点でも問題があった。

【0004】そこで、得られたR-F e-B系磁石用原料粉末は、N₂、A r等の不活性ガス中に長時間保管して安定化を計る方法が採用されていたが、量産的に問題があり、また前記粉末は吸湿性があるため、大気中の水分と反応しO₂量が増加し、得られたR-F e-B系磁石の磁気特性を劣化する問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】最近、R-F e-B系磁石用原料粉末の酸化防止及び大気中で安定して取扱えるように、前記原料粉末を特定の分留点を有する鉱物油または合成油に浸漬して、鉱物油または合成油を表面に被覆した粉末を得て、前記粉末を成形、焼結、時効処理

して、低O₂含有R-F e-B系磁石を製造する方法が提案(特開平7-86069号、特開平7-90469号)されている。

【0006】前記製造方法においては、鉱物油または合成油を被覆した粉末を用いて磁石化することになり、鉱物油または合成油中に含有されるC、O₂等が磁石内に残存しないように、原料粉末と鉱物油または合成油との混合粉末を遠心分離機等で分離したり、また成形体を焼結する際に付着した鉱物油または合成油を除去して、残留C量およびO₂量を低減するため、特定の熱処理条件にて昇温、炉冷する必要がある、作業の複雑化、製造コストの上昇を招来する問題があった。

【0007】この発明は、R-F e-B系磁石用原料粉末の酸化防止が可能で大気中で安定して取扱うことができ、含有O₂が4000ppm以下の磁石特性のすぐれたR-F e-B系磁石を安定的に製造することが可能な低O₂含有R-F e-B系磁石の製造方法の提供を目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】発明者らは、R-F e-B系磁石用原料粉末の酸化防止、且つ大気中で安定な原料粉末を得るため、種々検討した結果、公知のいずれかの製造方法で得られたR-F e-B系磁石用の微粉末を、液体N₂または液体A r中に浸漬して、前記微粉末表面に液体N₂または液体A rを被覆、回収した後、直ちに特定のO₂濃度のN₂ガスまたはA rガスを充填した容器内に収容して、前記微粉末を常温にすることにより、前記微粉末表面に被覆した液体N₂または液体A rは気化され、表面にN₂ガスまたはA rガスが吸着して安定化した微粉末が得られ、前記微粉末を磁場中あるいは磁場なしで成形後、焼結、時効処理することにより、O₂含有量が4000ppm以下の磁気特性がすぐれ且つ安定したR-F e-B系磁石が得られることを知見し、この発明を完成した。

【0009】この発明は、R-F e-B系磁石用原料粉末を微粉碎後、直ちに液体N₂または液体A r中に浸漬し、回収後に、例えば、O₂濃度1%以下のN₂ガスまたはA rガス充填の容器内で前記微粉末を室温にした後、成形、焼結、時効処理することを特徴とする低O₂含有R-F e-B系磁石の製造方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】この発明において、対象とするR-F e-B系磁石用原料粉末は、公知の鑄塊粉碎法、Ca還元拡散法、ストリップキャスティング法などの公知の製造方法で得られた微粉末、また、ストリップキャスティング法により得られた粗粉砕粉を特定条件のジェットミル粉砕法、あるいはボールミル等の機械的粉砕法等により微粉砕して得られた微粉末など、いずれの製造方法によるものも利用できる。また、液体N₂または液体A r中に浸漬する粉末の平均粒度は0.1~10μmが

好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 未満ではプレス成形性が悪くなりヒビ不良等を引き起こすことになり、また $10\mu\text{m}$ を越えるとプレス成形後の成形体密度が低下するため好ましくなく、より好ましくは平均粒度 $2\sim4\mu\text{m}$ の微粉末である。

【0011】特に、原料粉末の製造方法としては、ストリップキャスト法により得られた鋳片あるいは薄片を H_2 吸蔵崩壊法により平均粒度 $10\sim500\mu\text{m}$ の粗粉碎粉に粗粉碎した後、 O_2 2000ppm 以下の超音速不活性ガス気流によりジェットミル粉碎する方法が好ましい。ジェットミル粉碎時の超音速不活性ガス気流中の O_2 量を 2000ppm 以下に限定した理由は、 O_2 量が 2000ppm を超えると微粉末時に微粉末が不活性ガス中の O_2 と反応して酸化し、得られた微粉末の O_2 含有量が 4000ppm を超えるため、好ましくない。

【0012】この発明による製造方法を詳述すると、上記の R-Fe-B 系磁石用原料粉末を、液体 N_2 中あるいは液体 Ar 中に $60\text{秒}\sim100\text{時間}$ 浸漬した後、液体 N_2 あるいは液体 Ar を気化させて、 N_2 ガスまたは Ar ガスとして放散させるか、あるいは前記微粉末を回収して、 O_2 濃度 1% 以下の N_2 ガスまたは Ar ガスを充填する容器に収容して、前記微粉末温度を常温にすると、微粉末表面に被覆の液体 N_2 または液体 Ar は気化して、前記微粉末表面には N_2 ガスまたは Ar ガスが吸着した状態となり安定化され、前記微粉末を磁場中成形後、焼結、時効処理して、 O_2 含有量 4000ppm 以下の磁気特性のすぐれ、バラツキの少ない R-Fe-B 系磁石を得ることができる。

【0013】この発明において、 R-Fe-B 系磁石用原料微粉末を液体 N_2 あるいは液体 Ar 中に浸漬する時間は 60秒 未満では微粉末が十分に冷却されずに液体 N_2 または液体 Ar に浸漬されないままの状態、微粉末の表面に N_2 ガスまたは Ar ガスを吸着、安定化することができない。また、 100時間 を越えると、保管の状況によっては、液体 N_2 または液体 Ar 中の不純物 O_2 量が増加して、結果的に微粉末の O_2 量が増加したり、保管が困難となるため好ましくない。

【0014】この発明において、液体 N_2 または液体 Ar を表面に被覆した原料微粉末を回収後に、 O_2 濃度 1% 以下の N_2 ガスまたは Ar ガスを充填する容器に収容して、昇温して室温にする理由は、微粉末表面に微粉末が液体 N_2 または液体 Ar の低温状況において、 O_2 との酸化反応を抑制しながら表面の安定化処理を行うことができるためである。また、浸漬被覆する液体 N_2 または液体 Ar が気化して、微粉末表面に N_2 ガスまたは Ar ガスが吸着することにより、微粉末と大気との接触が遮断され、酸化防止に極めて有効で安定性にすぐれている。

【0015】この発明において、 R-Fe-B 系磁石用原料粉末の組成は以下の組成が好ましい。希土類元素 R

は、組成の $10\text{原子}\%\sim30\text{原子}\%$ を占めるが、 Nd 、 Pr 、 Dy 、 Ho 、 Tb のうち少なくとも1種、あるいはさらに、 La 、 Ce 、 Sm 、 Gd 、 Er 、 Eu 、 Tm 、 Yb 、 Lu 、 Y のうち少なくとも1種を含むものが好ましい。また、通常 R のうち1種をもって足りるが、実用上は2種以上の混合物（ミッシュメタル、ジジム等）を入手上の便宜等の理由により用いることができる。なお、この R は純希土類元素でなくてもよく、工業上入手可能な範囲で製造上不可避な不純物を含有するものでも差支えない。

【0016】 R は、 R-Fe-B 系永久磁石における必須元素であって、 $10\text{原子}\%$ 未満では結晶構造が α -鉄と同一構造の立方晶組織となるため、高磁気特性、特に高保磁力が得られず、 $30\text{原子}\%$ を越えると R リッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度（ Br ）が低下してすぐれた特性の永久磁石が得られない。よって、 R は $10\text{原子}\%\sim30\text{原子}\%$ の範囲が望ましい。

【0017】 B は、上記系永久磁石における必須元素であって、 $2\text{原子}\%$ 未満では菱面体構造が主相となり高い保磁力（ iHc ）は得られず、 $28\text{原子}\%$ を越えると B リッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度（ Br ）が低下するため、すぐれた永久磁石が得られない。よって、 B は $2\text{原子}\%\sim28\text{原子}\%$ の範囲が望ましい。

【0018】 Fe は、上記系永久磁石において必須元素であり、 $65\text{原子}\%$ 未満では残留磁束密度（ Br ）が低下し、 $80\text{原子}\%$ を越えると高い保磁力が得られないので、 Fe は $65\text{原子}\%\sim80\text{原子}\%$ の含有が望ましい。また、 Fe の一部を Co で置換することは、得られる磁石の磁気特性を損うことなく、温度特性を改善することができるが、 Co 置換量が Fe の 20% を越えると、逆に磁気特性が劣化するため好ましくない。 Co の置換量が Fe と Co の合計量で $5\text{原子}\%\sim15\text{原子}\%$ の場合は、（ Br ）は置換しない場合に比較して増加するため、高磁束密度を得るために好ましい。

【0019】また、 R 、 B 、 Fe の他、工業的生産上不可避の不純物の存在を許容でき、例えば、 B の一部を $4.0\text{wt}\%$ 以下の C 、 $2.0\text{wt}\%$ 以下の P 、 $2.0\text{wt}\%$ 以下の S 、 $2.0\text{wt}\%$ 以下の Cu のうち少なくとも1種、合計量で $2.0\text{wt}\%$ 以下で置換することにより、永久磁石の製造性改善、低価格化が可能である。

【0020】さらに、 Al 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Bi 、 Nb 、 Ta 、 Mo 、 W 、 Sb 、 Ge 、 Sn 、 Zr 、 Ni 、 Si 、 Zn 、 Hf 、のうち少なくとも1種は、 R-Fe-B 系永久磁石に対してその保磁力、減磁曲線の角型性を改善あるいは製造性の改善、低価格化に効果があるため添加することができる。なお、添加量の上限は、磁石材料の（ BH ） max を 20MGoe 以上とするには、（ Br ）が少なくとも 9kG 以上必要となるため、該条件を満たす範囲が望ましい。

【0021】

【実施例】

実施例1

Nd13.28-B5.95-Fe80.67wt%組成のR-Fe-B系合金鑄塊をN₂ガス中で1100℃に10時間の溶体化処理後、H₂吸蔵崩壊法により平均粒度500μmに粗粉碎後、前記粗粉碎粉をO₂450ppm含有の超音速N₂気流にてジェットミル粉碎して、平均粒度3.5μmの微粉碎粉を得た。

【0022】その後、微粉碎粉を液体N₂中に1時間浸漬後、前記微粉末をO₂濃度0.1%のN₂ガス充満の容器内に3時間保持して、前記微粉末を常温にした後、前記微粉末を大気中(25℃×75%R・H)で600分間放置した場合の粉末の最高到達温度を図1に表す。

【0023】前記微粉末を磁場強さ15kOe中で成形圧1ton/cm²にて磁場成形後、1050℃に5時間焼結後、580℃に2時間の時効処理を行ってR-F *

*e-B系磁石を得た。得られた磁石のO₂含有量、磁気特性を表1に、減磁特性曲線を図2に表す。

【0024】比較例1

実施例1と同一組成の粗粉碎粉をO₂450ppm含有の超音速N₂気流にてジェットミル粉碎して、平均粒度3.5μmの微粉末を得た。この微粉末を大気中に保管したところ、図1に示すごとく、30秒で発火して、永久磁石にすることはできなかった。

【0025】比較例2

10 実施例1と同一組成の粗粉碎粉をO₂10000ppm含有の超音速N₂気流にてジェットミル粉碎して、平均粒度3.5μmの微粉末にした後、実施例1と同一条件にて永久磁石にした。得られた磁石のO₂含有量、磁気特性を表1に、減磁特性曲線を図2に表す。

【0026】

【表1】

	O ₂ 含有量 (ppm)	磁気特性		
		Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)
実施例1	3800	14.4	11.0	49.7
比較例2	5500	12.2	9.5	33.0

【0027】

【発明の効果】この発明による低O₂含有R-Fe-B系磁石の製造方法は、R-Fe-B系磁石用原料粉末を微粉碎後、直ちに液体窒素または液体アルゴン中に浸漬して、回収後に特定のO₂濃度のN₂ガスまたはArガス充填の容器内で前記微粉末を常温まで戻して、前記微粉末表面の液体窒素または液体アルゴンを気化させ、微粉末表面にN₂ガスまたはArガスを吸着させて安定化した微粉末を得るもので、この微粉末を成形、焼結、時効

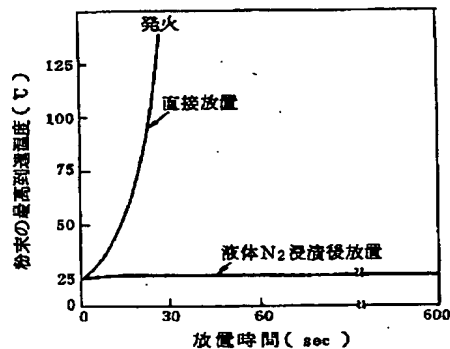
処理することにより、含有O₂が4000ppm以下ですぐれた磁気特性の磁石を安定的に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】放置時間と最高到達温度との関係を示すグラフである。

30 【図2】減磁特性曲線を示すグラフであり、一点鎖線が実施例1、実線が比較例2を示す。

【図1】



【図2】

